مدل‌سازی اثر مهم‌ترین عوامل مؤثر بر رفتار سینتیکی واکنش نیتریده‌کردن سیلیسیم به روش پیوند واکنشی بر اساس روش گروهی بررسی داده *

مقاله پژوهشی

احسان شاه‌محمدی[۱] فرهاد گلستانی‌فرد[۲] علیرضا میرحبیبی[۳]

چکیده

در مطالعه حاضر با استفاده از روش محاسباتی به نام بررسی گروهی داده (group method of data handling) مدل مؤثر برای پیش‌بینی میزان پیشروی واکنش نیتریده‌کردن سیلیسیم به‌روش پیوند واکنشی، توسعه داده شده است. ۲۱۸۶ داده از آزمایش‌های انجام‌شده در این تحقیق و اطلاعات موجود در کارهای گذشته استخراج شده است. تأثیرات مهم‌ترین پارامترها مثل زمان، دما، درصد گاز نیتروژن، اندازهٔ قرص و اندازهٔ ذرهٔ سیلیسیم اولیه بررسی شده است. واکنش نیتریده‌کردن سیلیسیم در دمای ۱۵۷۳ درجه کلوین انجام شد و نتایج آزمایش با مقادیر حاصل از مدل مقایسه و با استفاده از پارامترهای خطای آماری عملکرد مدل با خطای ۰/۹۶ تأیید شد. همچنین عملکرد دقیق و مؤثر مدل GMDH در برابر مدل‌های تحلیلی قبلی مقایسه شد. با استفاده از آنالیز حساسیت، فشار نیتروژن با مقدار ۰/۲۷ مؤثرترین پارامتر در میزان نیتریده‌شدن تعیین شد.

واژه‌های کلیدی الگوریتم، سرامیک، مدل‌سازی، سیلیسیم نیترید، برنامه‌نویسی، سینتیک، الگو، برازش.

Modeling the Effect of the Most Important Factors on the Kinetics Behavior of Silicon Nitration Reaction Based on Group Method of Data Handling

E.Shahmohamadi F.GolestaniFard A.Mirhabibi

Abstract

In the present study, a soft computing method namely the group method of data handling (GMDH) is applied to develop a new and efficient predictive model for prediction of kinetics silicon nitridation. 1186 data point is obtained from experimental results and other studies in literatures. Several effective parameters like time, temperature, nitrogen percentage, pellet size and silicon particle size are considered. The silicon nitridation was performed in 1573 k and results were evaluated against model results for validation of the model. The performance of the model is evaluated through statistical analysis. Furthermore, the performance and efficiency of the GMDH model is confirmed against the two most common analytical models. Using sensitivity analysis, nitrogen pressure with V_{ratio} 0.27 was the most effective parameter in nitridation.

Key Words Ceramics, Modeling, Silicon nitriding, Programming, Kinetics, Pattern, Regression.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۸/۲/۲۹ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۱۲/۲۱ می‌باشد.

(۱) نویسندهٔ مسئول، دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

Email: e.shahmohamadi66@gmail.com

(۲) استاد گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۳) دانشیار گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

DOI: 10.22067/jmme.2021.40011

مقدمه

سیلیسیم نیترید به‌عنوان یک از مهم‌ترین سرامیک‌های مهندسی، کاربرد وسیعی در زمینه مواد دما بالا دارد. مزایای زیاد مثل مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی و خوردگی، استحکام بالا، چگالی پایین در مقایسه با ترکیبات فلزی و زیست سازگاری باعث شده است که از این ماده در ابزار برش، توربین‌های گازی، موتور دیزل، یاتاقان‌ها و کامپوزیت‌های زیست سازگارپذیر استفاده شود [1-5]. چندین روش مثل پرس گرم سیلیسیم نیترید، پرس گرم ایزواستاتیک سیلیسیم نیترید، سیلیسیم نیترید تفت‌جوش‌شده، سیلیسیم نیترید تفت‌جوش‌شده در فشار جزئی گاز، سیلیسیم نیترید پیوند واکنشی و سیلیسیم نیترید پیوند واکنشی تفت‌جوش‌شده برای تولید بدنه‌های سیلیسیم نیتریدی وجود دارند [6]. در این مطالعه روش پیوند واکنشی مطالعه شده است.

روش پیوند واکنشی که با عنوان نیتریده‌کردن مستقیم نیز شناخته می‌شود، یکی از روش‌های مهم اقتصادی در تولید بدنه‌های سیلیسیم نیتریدی است. این روش قطعه را بسیار نزدیک به هندسه نهایی تولید می‌کند و نسبت به سایر روش‌ها عملیات اضافی بسیار کمی نیاز دارد. همچنین هزینهٔ اجرای روش پیوند واکنشی رابطه‌ای مستقیم با زمان تولید قطعه دارد. در این روش سیلیسیم نیترید از طریق واکنش نیتروژن و سیلیسیم در دمای بین ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۴۰۰درجه سانتی‌گراد تولید می‌شود. در دماهای بالاتر از ۱۴۰۰درجه سانتی‌گراد واکنش وارد فاز مایع می‌شود و متعاقبا مکانیزم‌های متفاوتی درگیر می‌شوند. تشکیل سیلیسیم نیترید در سه مرحله سینتیکی رخ می‌دهد. در مرحله اول، نرخ واکنش به‌دلیل تشکیل جوانه‌های اولیه سیلیسیم نیترید، تقریبا برابر با صفر است. در مرحله دوم، واکنش با واکنش سیلیسیم و نیتروژن از طریق نفوذ واکنشگر در محل واکنش پیشرفت می‌کند. در واقع بیشترین میزان نیتریده‌کردن در این مرحله صورت می‌گیرد. در مرحله نهایی، راه‌های نفوذی به داخل هستهٔ ذرات با محصولات واکنش بسته می‌شوند؛ بنابراین گاز واکنشگر باید مسیر جدیدی میان محصولات واکنش بیابد تا نیتریده‌کردن قرص کامل شود، بنابراین نرخ واکنش کاهش می‌یابد.

در تمام بازهٔ دمایی که واکنش قابل انجام است (دماهای بالاتر از ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد)، واکنش گرمازا بوده و ممانعت ترمودینامیکی برای انجام واکنش وجود ندارد. با پیشرفت واکنش، هردو واکنش شیمیایی و تفت‌جوشی در پودر سیلیسیم منجر به تغییر در ریزساختار ذرات می‌شود. این شرایط چگالی حفرات را تغییر داده و بر سینتیک واکنش مؤثر است. نفوذ مؤثر گاز واکنشگر مستقیما به حفرات قرص وابسته است؛ بنابراین نفوذ مؤثر گاز واکنشگر، با پیشروی واکنش تغییر می‌یابد. چندین پارامتر مانند خواص فیزیکی قرص سیلیسیم (اندازه، چگالی، اندازهٔ حفرات و نوع حفرات) و خواص گاز (ترکیب، نرخ سیلان و فشار) می‌تواند روی نفوذ واکنشگر مؤثر باشد. یک مدل مؤثر که می‌تواند تمام پارامترهای اشاره‌شده را فراگیرد، مهم‌ترین مسئله در پیش‌بینی رفتار سینتیکی نیتریده‌کردن است.

تلاش‌های متعددی برای مدل‌سازی واکنش صورت گرفته است [7-15]. بیشتر این مدل‌ها برای توضیح شرایط واکنشی گازجامد توسعه داده شده‌اند. [7,16-19]. مدل‌ها در سه گروه اصلی طبقه‌بندی شده‌اند: مدل حفره [17]، مدل ذره‌قرص [19] و مدل واکنش حجمی [16]. مدل سطح مشترک تیز (sharp interface model) [7,16] به‌عنوان شرایط خاص برای واکنش گازجامد با فرض بر اینکه ذرات جامد اولیه جامد و غیرمتخلخل‌اند، بیان شده است. ایدهٔ اصلی پشت این فرضیه، انجام واکنش در سطح مشترک جامد واکنش‌کرده و واکنش‌نکرده است.

چندین مدل براساس مدل SIM توسعه داده شده است. چنگ و همکاران [9] مدلی را بر اساس سیستم کنترل نفوذی توسعه داده‌اند. آن‌ها فرض کرده‌اند که ذرات داخل قرص غیرمتخلخل هستند. در مدل توسعه‌داده‌شدهٔ رابطهٔ بین زمان و نرخ تبدیل به‌صورت تابع خطی بیان شده است که ثابت رابطه به متغیرهای واکنشی وابسته است. همچنین لی و

همکاران [8] رابطه‌ای را توسعه داده‌اند که مکانیزم‌های موازی انجام واکنش و همچنین مکانیزم‌های مختلف انجام واکنش در مراحل مختلف سینتیکی را در مدل توسعه‌داده‌شده در نظر گرفته‌اند. کو و گرگوری [20] تأثیر تغییر اندازهٔ ذره در مدل ریاضی را در نظر گرفته‌اند. از سوی دیگر حضور هیدروژن و اکسیژن در گاز واکنشگر پیش‌بینی سینتیک واکنش را پیچیده‌تر می‌کند. بدین منظور درویسبگویچ و رایلی [21] مدل دومنطقه‌ای برای واکنش قرص فشرده سیلیسیم در اتمسفر نیتروژن/هیدروژن را توسعه داده‌اند [21].

عموما مکانیزم‌های متفاوتی در کنترل سینتیک نیتریده‌کردن سیلیسیم در حین واکنش حضور دارند. مکانیزم‌های درگیر در مراحل اولیه واکنش می‌توانند کاملا متفاوت از مکانیزم‌های حاکم بر مرحله نهایی سینتیکی باشند. به‌علاوه، در زمان‌های به‌خصوصی از پیشروی واکنش، چندین مکانیزم می‌تواند به‌صورت موازی عمل کند. بدین جهت مدل‌های اشاره‌شده نمی‌توانند تمام پیچیدگی‌های بیان‌شده را لحاظ کنند. درنتیجه همیشه اختلاف قابل توجهی بین نتایج آزمایشی و پیش‌بینی مدل‌ها در شرایط مختلف واکنشی وجود خواهد داشت. از سوی دیگر، پارامترهای مؤثر زیادی در واکنش دخیل هستند که حل دقیق برای همهٔ آن‌ها بسیار پیچیده و زمان‌بر خواهد بود. برای حل این موضوع یک روش محاسبات نرم بر اساس یادگیری ماشین که بتواند رابطهٔ بین ورودی‌ها و هدف مسئله را بیابد، کاربردی بوده و چنین روشی دارای مزایای بسیار زیادی در مواجهه با چنین شرایط پیچیده و غیرخطی است.

در دهه‌های اخیر، نظریات یادگیری ماشین مانند شبکهٔ عصبی مصنوعی (ANN (artificial neural network و ANFIS به‌عنوان رایج‌ترین روش‌های محاسبات نرم برای حل‌کردن چنین محدودیت‌ها و پیچیدگی‌های محاسباتی به کار گرفته شده‌اند [22-25]. نتایج نشان‌دهندهٔ عملکرد موفق نظریات داده کاوشی است. به‌هرحال، مدل‌های ANN و ANFIS دیدی از مدل ایجادشده نمی‌دهند و به‌راحتی فرمول‌های تجربی نمی‌توان از آن‌ها استفاده کرد. در میان روش محاسباتی نرم، شبکهٔ GMDH به‌عنوان روش خودسازمان‌دهنده (Self-organized) برای مدل‌سازی و کشف رفتار سیستم‌های پیچیده و ناشناخته با استفاده از داده‌های ورودی و خروجی شناخته شده است (ایواخننکو [26,27]). هدف اصلی این مطالعه بررسی کارآمدی شبکهٔ GMDH برای پیش‌بینی سینتیک نیتریده‌کردن سیلیسیم است. مزیت اصلی روش GMDH در مقایسه با سایر روش‌های مشابه مثل ANN تعیین روابط بین داده‌های ورودی و خروجی به‌صورت پارامتری در قالب یک رابطه بیان می‌شود. درحالی‌که در روش ANN این روابط به‌صورت پنهان درون‌ساختار شبکهٔ مصنوعی است. برای توسعهٔ مدل کارآمد بر اساس GMDH داده‌های جامعی از مقالات شامل ۲۱۸٦ نتیجهٔ آزمایشی به کار گرفته شد. مدل GMDH توسعه‌داده‌شده ارتباط بین درصد تبدیل سیلیسیم به نیترید را با زمان، دما، درصد نیتروژن گاز واکنشگر، اندازهٔ قرص و اندازهٔ ذره سیلیسیم در قالب روابط بیان می‌کند. نتایج به‌دست‌آمده از GMDH با دو مدل عمومی موجود دراین‌زمینه از طریق شاخص‌های خطای آماری مقایسه می‌شود. اهمیت نسبی پارامترهای مؤثر بر درصد تبدیل سیلیسیم به نیترید با استفاده از آنالیز حساسیت بررسی می‌شود. قدرت مدل GMDH ارائه‌شده با تحلیل پارامتری تأیید می‌شود.

روش تحقیق

GMDH به‌عنوان یک روش یادگیری ماشین برای تشخیص الگوهای غیرخطی پنهان‌شده درون داده‌ها معرفی شد. این روش اولین‌بار از سوی ایواخننکو در ۱۹۷۱ معرفی شد [26]. رابطهٔ غیرخطی بین متغیرهای ورودی و جواب‌ها به‌صورت توابع چندجمله‌ای ارائه شد. در حقیقت، الگوریتم بهترین چندجمله‌ای درجهٔ دوم را با تعیین بهترین ضرایب، برای لحاظ‌کردن چندجمله‌ای به‌عنوان وابستگی متغیرها در هرلایه انتخاب می‌کند. الگوریتم GMDH دو دسته دادهٔ آموزشی و صحت‌سنجی را برای توسعهٔ مدل به کار برده است و بهترین خروجی‌ها براساس بهترین ترکیب از داده‌های ورودی مستقل

به‌دست می‌آید. برای دستیابی به این امر، شکل پیچیده‌ای از سری توابع ولترا (Volterra) به‌عنوان چندجمله‌ای ولترا–کلمگرو به‌کاررفته است تا بهترین ارتباط بین مقادیر پاسخ و متغیرهای چندورودی به‌صورت رابطهٔ (۱) تعیین کند.

$$y_i = a + \sum_{i=1}^{N_v} b_i x_i + \sum_{i=1}^{N_v}\sum_{j=1}^{N_v} c_{ij} x_i x_j + \cdots + \sum_{i=1}^{N_v}\sum_{j=1}^{N_v} d_{ij\ldots k} x_i x_j \ldots x_k \quad (1)$$

به‌طوری‌که N_v تعداد متغیرهای مستقل است. ماتریس داده‌های ورودی که شامل N_v متغیر مستقل و N جواب مشاهده شده است، در رابطهٔ (۲) ارائه شده است. ماتریس سمت چپ شامل جواب‌های مشاهده‌شده و سمت راست شامل N_v متغیر مستقل است.

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \ldots & x_{1N_v} \\ x_{21} & x_{22} & \ldots & x_{2N_v} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{N1} & x_{N2} & \ldots & x_{NN_v} \end{bmatrix} \quad (2)$$

چندجمله‌ای درجهٔ دوم برای متغیر مستقل در رابطهٔ (۳) ارائه شده است. برای N_v متغیر، رابطهٔ درجه دو به‌صورت رابطهٔ (۳) قابل توسعه است.

$$\hat{y}_i = a_0 + a_1 x_{ip} + a_2 x_{iq} + a_3 x_{ip} x_{jq} + a_4 x_{ip}^2 + a_5 x_{jq}^2 \quad (3)$$

با استفاده از روش رگرسیون ضرایب چندجمله‌ای درجهٔ دوم تعیین می‌شود. برای دستیابی به بهترین تطابق بین پیش‌بینی مدل و داده های واقعی، روش حداقل مربعات استفاده می شود. هدف اصلی روش GMDH حداقل‌کردن مربع تفاضل بین داده های خروجی و مقادیر واقعی طبق رابطهٔ (٤) است.

$$\delta^2 = \sum_{i=1}^{N} [y_i - \hat{y}_i]^2 \quad (4)$$

به‌طوری‌که داده پیش‌بینی شده است.

توسعهٔ مدل

در این مطالعه، یک مدل پیش‌بینی‌کننده بر اساس روش GMDH توسعه داده شده است تا درصد تبدیل سیلیسیم به نیترید را در رابطهٔ (۵) تخمین بزند.

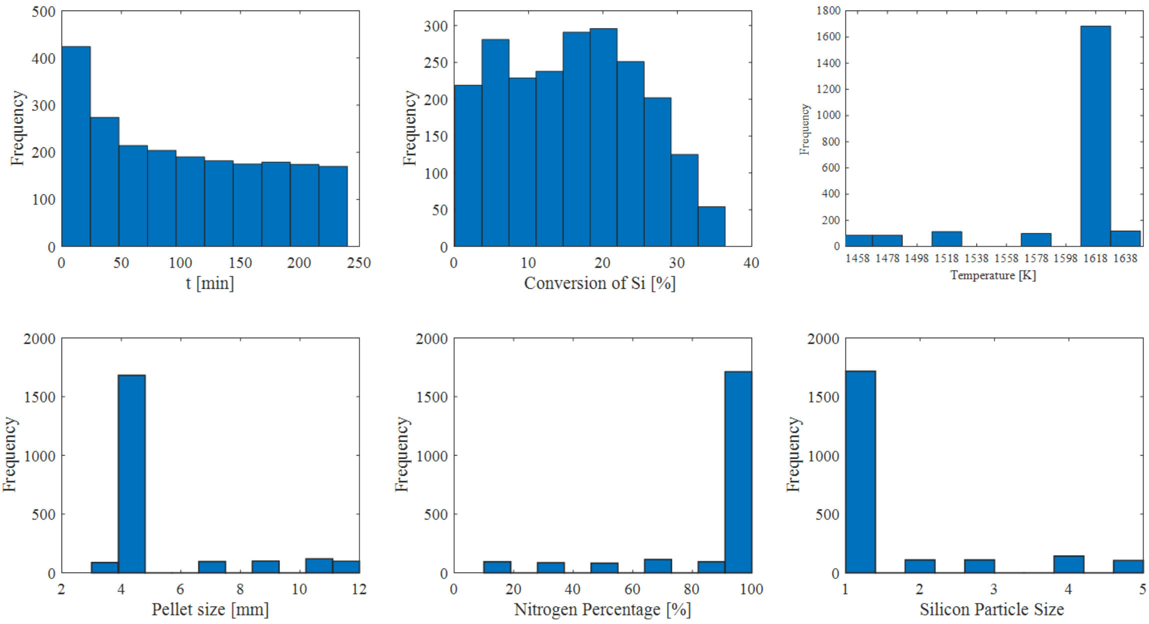
$$3Si_{(s)} + 2N_{2\,(g)} \rightarrow Si_3N_{4(s)} \quad (5)$$

برای توسعهٔ مدل، یک دسته داده جامع برگرفته از نتایج آزمایش‌های چنگ و همکاران استفاده شد. مجموع داده‌ها شامل ۲۱۸٦ نقاط داده است. چندین پارامتر مؤثر شامل زمان، دما، اندازهٔ قرص، درصد نیتروژن و اندازهٔ ذرات سیلیسیم به‌عنوان داده‌های ورودی در نظر گرفته می‌شوند. این پارامترها به‌عنوان مهم‌ترین پارامترهای مؤثر در نفوذپذیری گاز واکنشگر شناخته می‌شوند. واکنش نیتریده‌کردن سیلیسیم از نظر سینتیکی در دسته واکنش‌های کنترل نفوذی طبقه‌بندی می‌شوند که سینتیک آن‌ها به نفوذ گاز واکنشگر وابسته است؛ بنابراین، پارامترهای نشان‌داده‌شده به‌عنوان متغیرهای پیش‌بینی‌کننده برای تخمین میزان تبدیل به نیترید انتخاب می‌شوند. بازهٔ متغیرهای ورودی و خروجی در جدول (۱) ارائه شده است. شاخص‌های آماری شامل حداقل، حداکثر، میانگین و انحراف معیار نیز برای هر پارامتر در جدول (۱) آمده است. بازهٔ انتخابی برای متغیرهای ورودی، بازه‌های عملی (واکنش اغلب در این بازه‌ها رخ می‌دهد) پوشش می‌دهد.

برای توضیح بیشتر، نمودار میله‌ای متغیرهای ورودی و خروجی برای بازه‌های متفاوت در شکل (۱) نشان داده شده است. باید متذکر شد که مدل ارائه‌شده در بازه‌هایی که داده‌ها تمرکز بیشتری دارند، قابل اعتمادتر است. در این مطالعه، یک پارامتر جدید معرفی شده است تا اثر اندازهٔ ذرهٔ سیلیسیم را لحاظ کند. این پارامتر شامل ۵ بازه از اندازهٔ ذرات به‌صورت جدول (۲) است.

جدول ۱ متغیرهای مؤثر و داده‌های آماری

متغیر	نماد	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار
زمان [min]	t	۰,۰۰۵	۲۳۹,۸	۱۰۱,۷۶	۷۲,۸۳
دما [K]	T	۱۴۴۸	۱۶۴۸	۱۶۰۴,۱۲	۴۸,۹۶
اندازهٔ قرص [mm]	PeS	۳	۱۲	۵,۰۶	۲,۴۵
درصد نیتروژن [%]	NP	۱۰	۱۰۰	۸۵,۷۷	۲۲,۵۱
اندازهٔ ذرات سیلیسیم[µm]	PS	۱	۵	۱,۵۴	۱,۱۵
درصد تبدیل به نیتروژن [%]	CP	۰,۱۱۷	۳۶,۴	۱۵,۹۷	۹,۰۸



شکل ۱ نمودار متغیرهای ورودی و خروجی

جدول ۲ توزیع اندازهٔ ذرات

PS=1	PS=2	PS=3	PS=4	PS=5
PS<38 µm	38 µm <PS<45 µm	45 µm <PS<53 µm	53 µm <PS<63 µm	63µm < PS

برهم‌نهی داده یکی از مشکلات مهمی است که در حین آموزش الگو با استفاده از روش یادگیری ماشین رخ می‌دهد. بنژاف و همکاران در سال ۱۹۹۸ روش جدیدی را برای کاستن این برهم‌نهی و بهبود عمومیت‌بخشی مدل توسعه‌یافته معرفی کردند. در این روش، داده‌های ورودی اولیه به‌صورت اتفاقی به دو دسته داده‌های آموزشی و داده‌های آزمایش تقسیم شدند. داده‌های آموزشی برای توسعهٔ مدل جدید پایه‌ای استفاده می‌شود و داده‌های آزمایشی برای آزمودن عملکرد مدل توسعه‌یافته به کار می‌رود. برای دستیابی به بهترین و عمومی‌ترین مدل، بایستی عملکرد مدل آموزش‌یافته برای هردو دستهٔ داده آموزشی و آزمایشی یکسان باشد. برای دستیابی به مدل قابل اعتماد، حداکثر، حداقل، متوسط و

انحراف معیار پارامترها بایستی به پایداری مقداری در داده‌های آموزشی و آزمایشی برسند. در این مطالعه، ۲۱۸٦ نقطه داده برای توسعهٔ مدل نهایی استفاده شده است؛ بنابراین، ۸۰ درصد داده‌ها (۱۷٤۹ نقطه داده) برای آموزش به کار رفته و ۲۰ درصد باقی‌مانده (٤۳۷ نقطه داده) برای آزمایش به کار رفته‌اند.

بعد از تقسیم‌بندی داده‌ها، داده‌های آموزشی به الگوریتم GMDH اعمال شده و روابط به‌دست‌آمده از مرحلهٔ آموزش مدل برای تخمین درصد پیشرفت نیتریده‌کردن در مجموعهٔ روابط (٦) آمده است.

Layer 1 (Number of Neurons=4):

$$X_6 = -260 + 0.29T + 0.25t - 3.7 \times 10^{-5}tT - 8.1 \times 10^{-5}T^2 - 0.00044t^2 \quad (٦a)$$

$$X_7 = -2.9 + 0.057NP + 0.11t + 0.00094tNP + 0.0002NP^2 - 0.00043t^2 \quad (٦b)$$

$$X_8 = 0.47 + 4.2PS + 0.19t - 0.0038tPS - 0.81PS^2 - 0.00042t^2 \quad (٦c)$$

$$X_9 = 3.7 - NP + 0.032T + 0.00073TNP + 9.1 \times 10^{-5}NP^2 - 2.1 \times 10^{-5}T^2 \quad (٦d)$$

Layer 2 (Number of Neurons=3):

$$X_{11} = -1.7 + 0.55X_7 + 0.7X_6 + 0.081X_6X_7 - 0.043X_7^2 - 0.042X_6^2 \quad (٦e)$$

$$X_{12} = -1.4 - 0.51X_9 + 0.33X_8 + 0.064X_8X_9 + 0.026X_9^2 - 0.0093X_8^2 \quad (٦f)$$

$$X_{13} = -4.2 + 0.5X_9 + 0.42X_6 + 0.069X_6X_9 - 0.025X_9^2 - 0.017X_6^2 \quad (٦g)$$

Layer 3 (Number of Neurons=2):

$$X_{16} = -0.83 + 0.89X_{13} + 0.31X_{12} + 0.061X_{12}X_{13} - 0.061X_{13}^2 - 0.0067X_{12}^2 \quad (٦h)$$

$$X_{17} = -1.1 + 0.7X_{12} + 0.49X_{11} - 0.054X_{11}X_{12} + 0.038X_{12}^2 + 0.0088X_{11}^2 \quad (٦i)$$

Layer 4 (Number of Neurons=1):

$$CP\ (\%) = -0.61 - 0.35X_{17} + 1.4X_{16} - 0.79X_{16}X_{17} + 0.38X_{17}^2 + 0.41X_{16}^2 \quad (٦j)$$



شکل ۲ سیلیسیم خالص فشرده پس از پرس پودر

روش آزمایش

مادهٔ به‌کاررفته در این تحقیق پودر سیلیسیم با خلوص ۹۹,۹۹۵ درصد (Dang-Fang Refsource, China d_{50}=4.76µm) است که به‌صورت کمی قبل از انجام آزمایش‌ها مشخصه‌یابی شده است. سایر عناصر اضافی پودر شامل Ca ٪۰/۰۰۰۱> و Mg ٪۰/۰۰۰۲> است. به‌علاوه، اندازهٔ ذرات پودر سیلیسیم با استفاده از آنالیز اندازهٔ دانه (MAL100229, MALVEM) تعیین شد. پودر اولیه در قالب فلزی با فشار MPa ۰,٦ فشرده و قرص سیلیسیمی ایجاد شد (شکل (۲)). قرص فشرده سپس به دانه‌های کوچک‌تر شکسته شد تا فضای تماس با بوته به حداقل برسد.

باتوجه‌به نتایج مدل برای زمان اتمام واکنش، ۲۰بازه زمانی برای محاسبهٔ درصد نیتریده‌کردن در ۱۵۷۳ کلوین انتخاب شد.

به منظور انجام فرایند نیتریده‌کردن سیلیسیم، کوره تیوبی

از جنس آلومینا استفاده شد. از آنجایی که اکسیژن با ایجاد لایه اکسیدی نازک در سطح سیلیسیم، واکنش نیتریده‌کردن را به تعویق می‌اندازد. مقدار کمی گاز هیدروژن به گاز نیتروژن اضافه شد تا لایهٔ اکسیدی اشاره‌شده را احیا و اکسیژن احتمالی موجود در گاز واکنشگر را حذف کند. بدین جهت ترکیب حجمی ۵درصد هیدروژن–۹۵درصد نیتروژن به‌عنوان گاز واکنشگر در حین فرایند استفاده شد. نمونه‌ها در کوره قرار گرفتند و به‌مدت تعیین‌شده در معرض گاز واکنشگر در دمای ۱۵۷۳ کلوین قرار داده شدند. فرایند برای ۲۰ بازه زمانی متفاوت انجام گرفت و میزان پیشروی واکنش با افزایش وزن نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.

اندازهٔ درصد نیتریده‌کردن

به‌دلیل اینکه وزن ذرات سیلیسیم بعد از واکنش با گاز نیتروژن و تشکیل نیترید سیلیسیم افزایش می‌یابد، روابط استوکیومتریک بر اساس رابطهٔ (۷) وابستگی بین درصد تبدیل نیتروژن را با افزایش وزن بیان می‌کند. همچنین نتایج آزمایشگاهی در جدول (۳) خلاصه شده است.

$$3Si + 2N_2 = Si_3N_4 \quad (۷)$$

$$\Delta W = \text{Weight of } N_4 \text{ in } Si_3N_4(g) \quad (۸)$$

$$\frac{\Delta W}{2M_{N_2}} = mol_N = mol_{Si3N4} \quad (۹)$$

$$\frac{\Delta W}{2M_{N_2}}.3 = mol_{Si} \quad (۱۰)$$

$$\left(\frac{\Delta W}{2M_{N_2}}.3\right).M_{Si} = g_{Si} \quad (۱۱)$$

$$X = \frac{3M_{Si}\Delta W}{2M_{N_2}W_0} \quad (۱۲)$$

در روابط نشان‌داده‌شده (۷ تا ۱۲)، X بیانگر درصد واکنش، ΔW افزایش وزن، W_0 وزن اولیهٔ قرص، M_{Si} وزن مولکولی سیلیسیم و M_{N2} وزن مولکولی نیتروژن است.

جدول ۳ نتایج آزمایشگاهی

زمان (دقیقه)	W_0	ΔW	X
۱۲	۰٫۴۳۸	۰٫۰۳۳	۱۱٫۳۰
۲۵	۰٫۳۰۴	۰٫۰۳۱	۱۵٫۲۹
۳۷	۰٫۳۰۷	۰٫۰۳۱	۱۵٫۱۴
۵۰	۰٫۲۰۸	۰٫۰۲۲	۱۵٫۸۶
۶۲	۰٫۳۲۵	۰٫۰۴	۱۸٫۴۶
۷۵	۰٫۳۷۱	۰٫۰۴۵	۱۸٫۱۹
۸۷	۰٫۳۰۴	۰٫۰۳۸	۱۸٫۷۵
۱۰۰	۰٫۲۹۹	۰٫۰۴	۲۰٫۰۶
۱۱۲	۰٫۲۷۱	۰٫۰۳۶	۱۹٫۹۲
۱۲۵	۰٫۳۳۹	۰٫۰۴۸	۲۱٫۲۳
۱۳۷	۰٫۳۸۲	۰٫۰۵۲	۲۰٫۴۱
۱۵۰	۰٫۱۵۲	۰٫۰۲	۱۹٫۷۳
۱۶۲	۰٫۱۳۴	۰٫۰۲	۲۲٫۳۸
۱۷۵	۰٫۲۶۶	۰٫۰۴	۲۲٫۵۵
۱۸۷	۰٫۳۱	۰٫۰۴۵	۲۱٫۷۷
۲۰۰	۰٫۳۱۷	۰٫۰۵	۲۳٫۶۵
۲۱۲	۰٫۳۳۸	۰٫۰۵۴	۲۳٫۹۶
۲۲۵	۰٫۲۸۹	۰٫۰۴۴	۲۲٫۸۳
۲۳۷	۰٫۳۱۵	۰٫۰۵	۲۳٫۸۰
۲۵۰	۰٫۳۷۹	۰٫۰۶۲	۲۴٫۵۳

نتایج و بحث

در این مطالعه، سینتیک تشکیل Si_3N_4 با استفاده از آزمایش‌های تجربی و نظریهٔ محاسبات نرم بررسی و نتایج برای صحت‌سنجی مدل پیشنهادی با یکدیگر مقایسه و تطابق قابل قبول مشاهده شد. به‌علاوه مدل صحت‌سنجی‌شده با مشاهدات آزمایشی سایر مدل‌های به‌دست‌آمده در تحقیقات مشابه مقایسه شد.

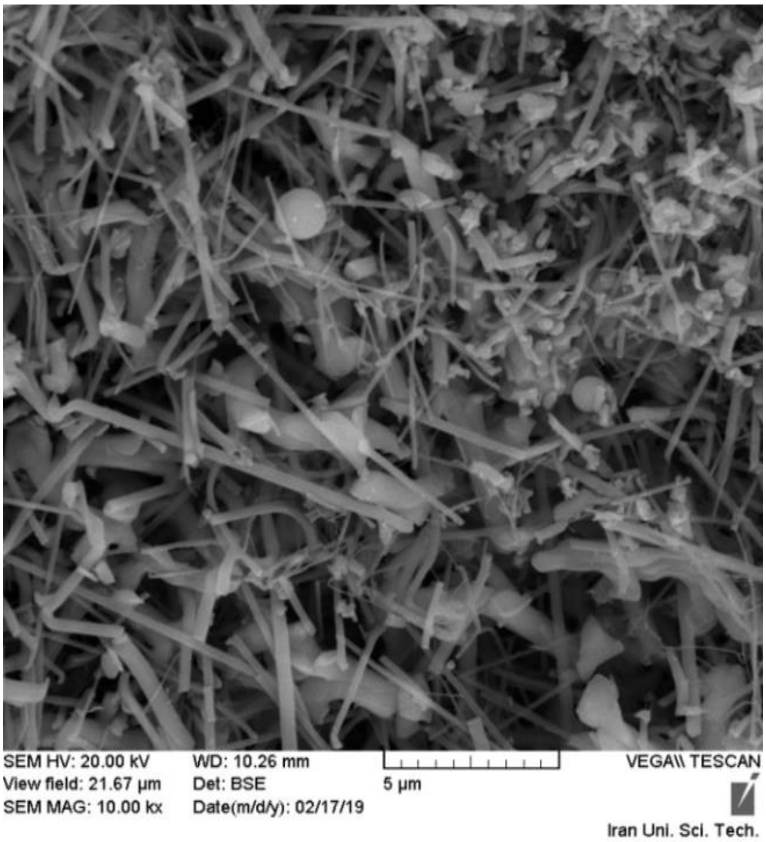
نتایج الگوی اشعهٔ ایکس (XRD) و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، پیشروی واکنش و مورفولوژی فازهای تشکیل‌شونده را در گام‌های متوالی با گذر زمان در دمای ثابت نشان می‌دهند. علاوه بر این، عملکرد مدل توسعه‌یافته با پارامترهای آماری ارزیابی شد. سپس

مهم‌ترین پارامترهای تخمین درصد تبدیل با استفاده از آنالیز حساسیت تعیین می‌شود. برای صحت‌سنجی بیشتر مدل، آنالیز پارامتریک صورت گرفت. این آنالیز از تبعیت نتایج مدل با واقعیت فیزیکی حاکم در مسئله اطمینان حاصل می‌کند.

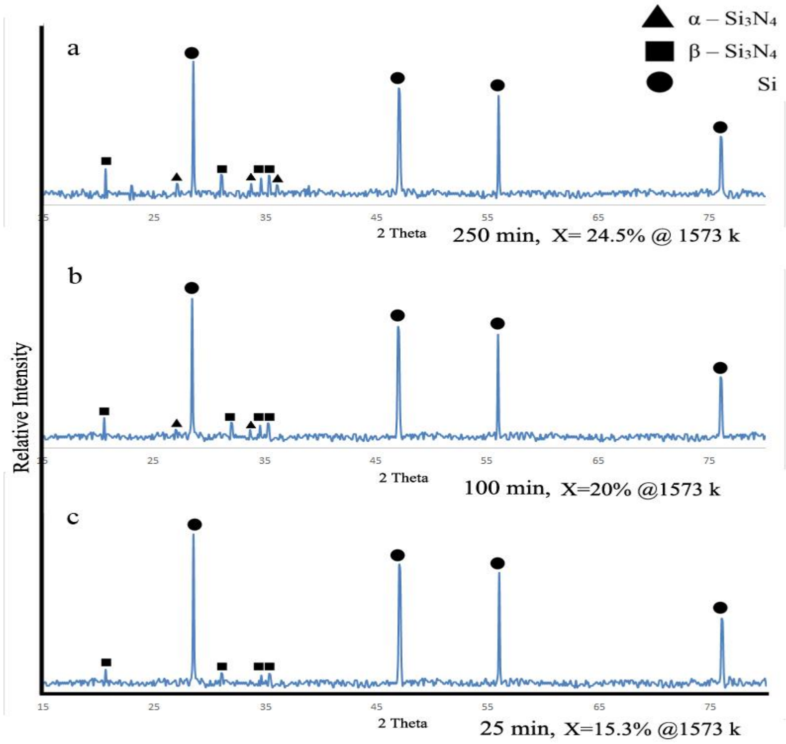
آنالیز ریزساختار

ریزساختار قرص نیتریده در ۱۵۷۳ کلوین بعد از آماده‌سازی اولیه با استفاده از SEM مشخصه‌یابی شد (شکل (۳)). تشکیل فاز α-Si3N4 طی مکانیزم بخار مایع جامد (VLS) یا به‌صورت ساده با فرایند رسوب شیمیایی بخار (CVD) بین سیلیسیم گازی و نیتروژن رخ می‌دهد. بیشترین درصد تشکیل نیترید مربوط به این مکانیزم‌هاست. β-Si_3N_4 با مکانیزم واکنش گازجامد در سطح سیلیسیم به‌دلیل نفوذ اتمی نیتروژن درون فاز β یا در حضور فاز مایع که تشکیل این فاز را تشویق کند، ایجاد می‌شود.

الگوی پراش اشعهٔ ایکس محصولات آشکار می‌کند که قرص سیلیسیم واکنش‌کرده شامل سیلیسیم واکنش‌نکرده، α-Si_3N_4 و β-Si_3N_4 بوده و از سوی دیگر پیک اکسید سیلیسیم (SiO_2) و سیلیسیم اکسی‌نیترید (Si_2N_2O) مشاهده نشدند. نسبت فاز α مشاهده‌شده بسیار بیشتر از فاز β است. همان‌گونه که در شکل (٤) دیده می‌شود، با پیشروی واکنش شدت پیک سیلیسیم کاسته می‌شود و از سوی دیگر شدت پیک هردو فاز α وβ افزایش می‌یابد.



شکل ۳ ریزساختار قرص نیتریده در دمای ۱۵۷۳ درجه کلوین



شکل ٤ الگوی XRD سه قرص که به‌ترتیب در سه زمان a)۲۵۰ b)۱۰۰ c) ۲۵ دقیقه در دمای ۱۵۷۳ درجه کلوین نیتریده شده‌اند

آنالیز عملکرد

برای تعیین عملکرد مدل توسعه‌یافتهٔ GMDH، ٤ پارامتر خطای آماری شامل بایاس، ریشه دوم میانگین خطا (RMSE)، ضریب همبستگی (R)، ضریب تعیین (R^2) به کار رفته است.

$$Bias = \frac{\sum_{i=1}^{N}(P_i - O_i)}{N} \quad (۱۳)$$

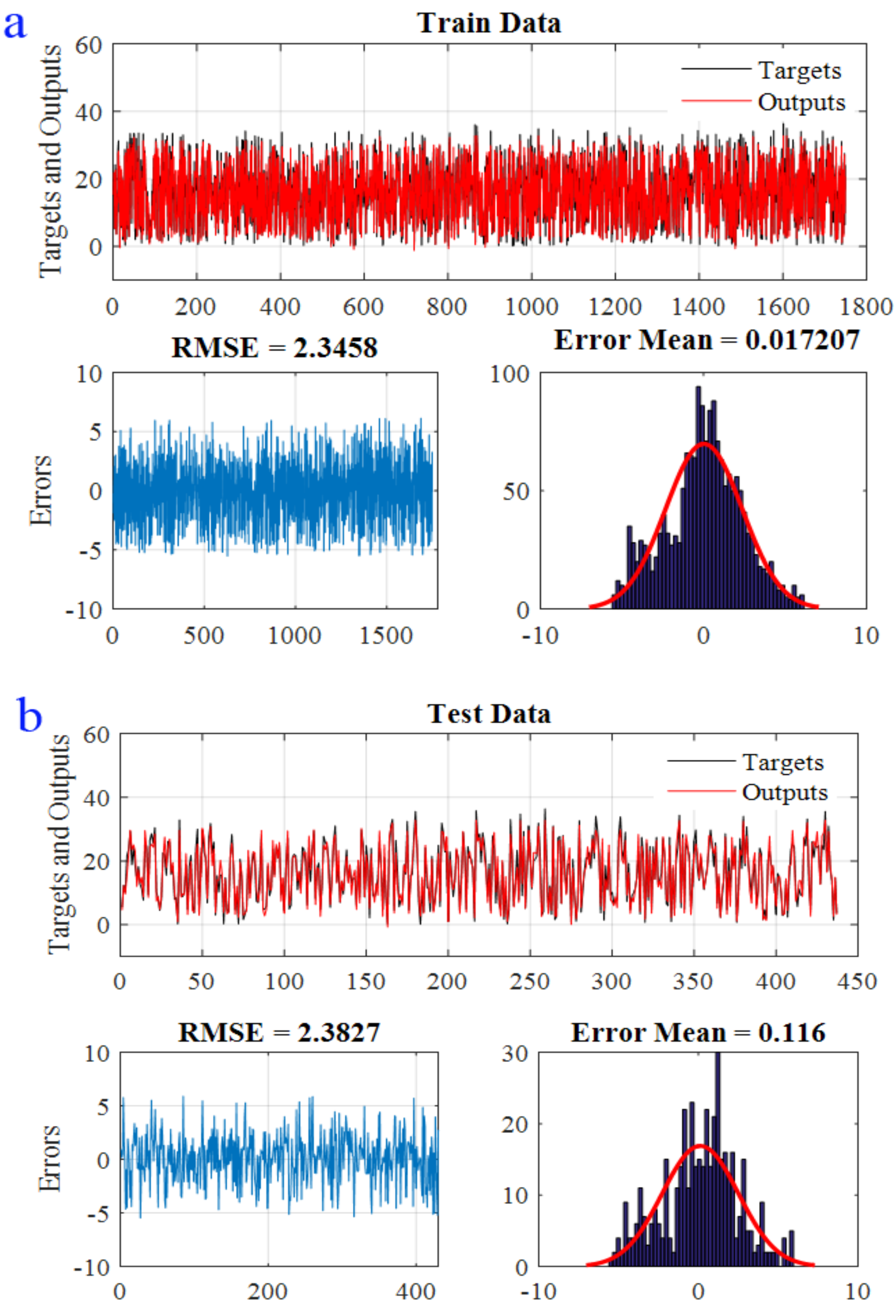
$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(P_i - O_i)^2} \quad (۱٤)$$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{N}(P_i - P_m)(O_i - O_m)}{\sqrt{(P_i - P_m)^2}\sqrt{(O_i - O_m)^2}} \quad (۱٥)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}(O_i - P_i)^2}{\sum_{i=1}^{N}(O_i - O_m)^2} \quad (۱٦)$$

به‌طوری که O_i مقدار مشاهده‌شده، P_i مقدار پیش‌بینی‌شده به‌وسیلهٔ مدل، N تعداد نقاط داده، O_m مقدار متوسط مشاهدات و P_m مقدار متوسط مقادیر پیش‌بینی شده است.

نتایج مدل GMDH توسعه‌داده‌شده و مشاهدات آزمایشگاهی واقعی برای آموزش و آزمایش در شکل (٥) (a) و (b) نشان داده شده و به‌علاوه خطاها و بهترین توزیع نرمال روی این خطاها در این شکل نشان داده شده‌اند. تطابق خوبی بین درصد تبدیل پیش‌بینی‌شده با مدل GMDH و داده های واقعی وجود دارد. این امر بیانگر این واقعیت است که عمومی سازی مدل توسعه‌داده شده برای داده‌های تصادفی در بازهٔ آموزشی مدل قابل قبول است. از سوی دیگر، خطاهای یک مدل پیش‌بینی‌کننده خوب بایستی روند و توزیع خاصی را دنبال کند [28]. این ویژگی برای لحاظ‌کردن عدم‌قطعیت در طراحی مدل پیش‌بینی‌کننده قابل استفاده است. همان‌گونه که در شکل (٥- a و b) نشان داده شده است، خطاهای مدل GMDH توسعه‌یافته تقریبا توزیع نرمالی را برای هردو دسته داده آموزشی و آزمایشی دنبال می‌کند؛ بنابراین، عدم قطعیت مدل GMDH می‌تواند به‌سادگی با استفاده از لحاظ‌کردن پارامتر اتفاقی با یک توزیع نرمال محاسبه شود.



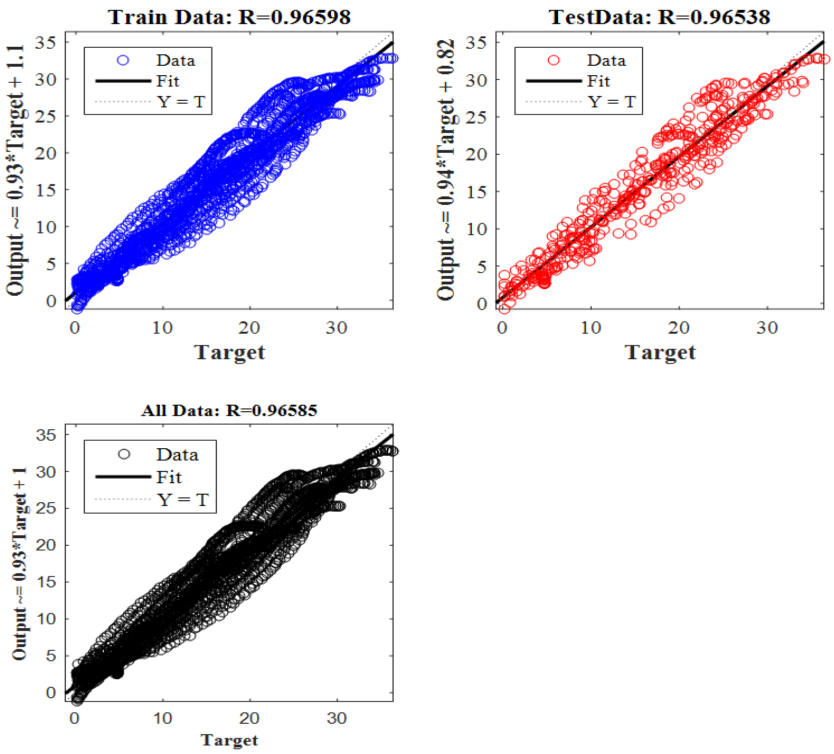
شکل ۵ مقایسهٔ نتایج پیش‌بینی مدل و مشاهدات آزمایشگاهی a)آموزشی b) آزمایشی

برای محاسبه کمی عملکرد مدل توسعه یافته، پارامترهای خطای آماری در جدول (٤) برای هر دو دسته داده آموزشی و آزمایشی ارائه شده است. درواقع، پارامتر R بیانگر ضریب همبستگی بین دو مقدار اندازه‌گیری‌شده و پیش‌بینی‌شده است. اگر پارامتر R^2 بیش از ۰٫۸ باشد، نشان‌دهنده همبستگی قوی بین مقدار پیش‌بینی‌شده و مشاهده‌شده است. در این مطالعه ضریب تعیین R^2 استفاده شده است، زیرا ارزیابی صریح‌تری از عملکرد مدل را بیان می‌کند. به‌علاوه، پارامترهای بایاس و RMSE در جواب‌های دقیق‌تر مقادیر نزدیک به صفر دارند. مطابق جدول (٤)، مدل GMDH عملکرد یکسانی برای هر دو دسته دادهٔ آموزشی و آزمایشی دارد. مقادیر بایاس و RMSE یکسان و نزدیک به

صفر هستند. مدل GMDH با مقادیر خطای R=۰/۹۶۶ و R=۰/۹۶۵ و مقدار R^2 تقریبا برابر با ۰/۹۳ برای داده های آموزشی و آزمایشی معیارهای لازم برای داشتن ضریب همبستگی قوی را تحقق می‌بخشد. برای توضیح بیشتر همبستگی بین خروجی‌های مشاهده شده و پیش‌بینی شده با مدل، مقایسه‌ای بین داده‌ها هم برای داده‌های آموزشی و هم آزمایشی به‌همراه میزان خطا در شکل(٦) آمده است. در این شکل بهترین رگرسیون خطی بین داده‌های واقعی و خروجی مدل نشان داده شده و معادلهٔ خطی برازش نزدیک به معادلهٔ بهینهٔ Y=X ا ست. نتایج بیانگر این حقیقت ا ست که مدل توسعه‌یافته توانایی پیش‌بینی مناسب و قابل‌اعتمادی دارد.

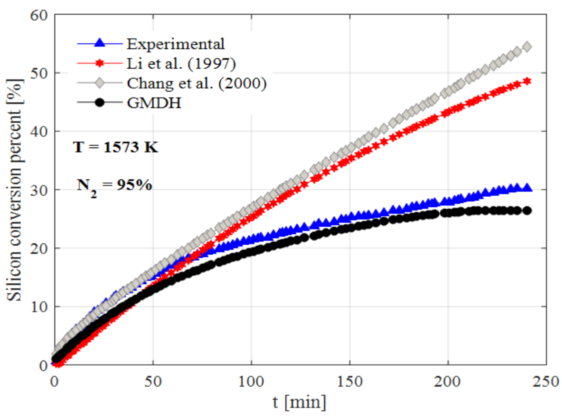
جدول ٤ صحت‌سنجی مدل پیشنهادی با استفاده از معیارهای خطای آماری

نوع پارامتر خطا	رابطه	شرایط	داده‌های آموزشی	داده‌های آزمایشی
BIAS	$\text{Bias} = \frac{\sum_{i=1}^{N}(P_i - O_i)}{N}$	$\lvert BIAS \rvert \to 0$	-0.0172	-0.1161
RMSE	$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(P_i - O_i)^2}$	$RMSE_{train}=RMSE_{test}$	2.3458	2.3827
R	$R = \frac{\sum_{i=1}^{N}(P_i - P_m)(O_i - O_m)}{\sqrt{(P_i - P_m)^2}\sqrt{(O_i - O_m)^2}}$	$R > 0.8$	0.9660	0.9654
R^2	$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}(O_i - P_i)^2}{\sum_{i=1}^{N}(O_i - O_m)^2}$	$R^2 \to 1$	0.9331	0.9317



شکل ٦ مقایسهٔ بین خروجی پیش‌بینی‌شده و نتایج آزمایشگاهی

برای ارزیابی بیشتر عملکرد مدل GMDH توسعه‌یافته، پیش‌بینی این مدل با دو مدل قبلی لی و همکاران (۱۹۹۷) و چنگ و همکاران (۲۰۰۰) مقایسه شده است. مدل لی و چنگ دو مدل شناخته‌شده برای پیش‌بینی سینتیک نیتریده‌کردن سیلیسیم به‌روش نیتریده‌کردن مستقیم است و چندین پارامتر مؤثر و مکانیزم که پیروی واکنش را کنترل می‌کند در آن‌ها لحاظ شده است؛ بنابراین مدل‌های اشاره‌شده می‌توانند به‌عنوان مرجع قابل قبول برای ارزیابی مدل GMDH توسعه‌یافته به کار روند. برای مقایسهٔ عملکرد مدل دما و درصد گاز نیتروژن در اتمسفر به‌صورت ثابت به‌ترتیب ۱۵۷۳ کلوین و ۹۵درصد در نظر گرفته شده‌اند. این مقادیر برای دما و غلظت گاز، عمومی‌ترین حالت درنظرگرفته‌شده برای انجام واکنش است که اغلب برای اطمینان از انجام واکنش اعمال می‌شود. براساس مقایسه‌هایی که بین نتایج دو مدل نشان داده شده است (مدل GMDH توسعه‌یافته و مقادیر آزمایشی واقعی) نمودار صحت‌سنجی ترسیم شد (شکل (۷)). همان‌طور که نشان داده شده است، هر دو مدل لی و چنگ در ابتدای واکنش پیش‌بینی‌های خوبی داشتند و نتایج با داده‌های آزمایشی واقعی تطابق دارند ولی بعد از دقیقه ۷۵ام پیش‌بینی این مدل‌ها دارای خطای قابل توجهی می‌شود. مطابق این شکل مدل توسعه‌یافته تطابق قابل ملاحظه‌ای با داده‌های آزمایشگاهی در تمام مراحل انجام واکنش را داشته و ضریب خطای R^2=۰/۹۳ این امر را تأیید می‌کند. درحالی‌که مدل لی با خطای ۰/۶۳ و چنگ با ۰/۵۶ پیش‌بینی خوبی نداشتند.



شکل ۷ مقایسه بین نتایج مدل لی(۱۹۹۷) و چنگ(۲۰۰۰) و مدل GMDH توسعه‌یافته با مقادیر آزمایشگاهی واقعی

آنالیز حساسیت

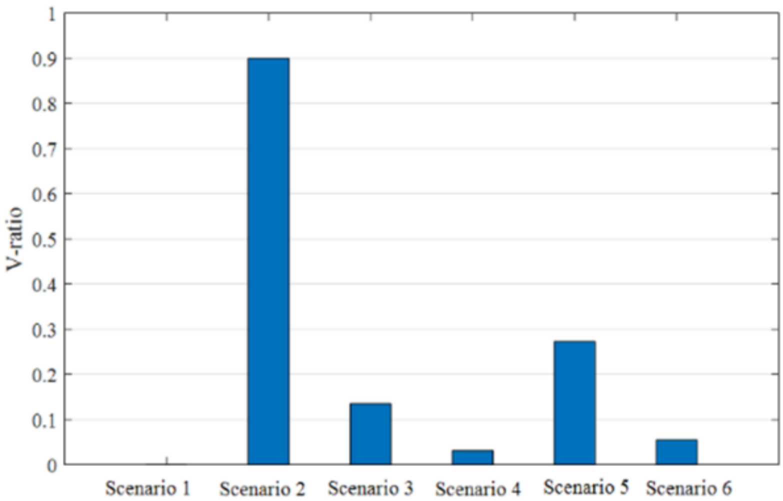
برای تعیین مهم‌ترین پارامتر در پیش‌بینی درصد پیشروی واکنش آنالیز حساسیت براساس آزمون گاما انجام شد. آزمون گاما روشی برای تعیین درجهٔ اثر ورودی روی خروجی مدل است. این آزمون در مدل‌هایی با چندین ورودی صورت می‌گیرد. انتخاب ترکیبی از مهم‌ترین متغیرها یکی از مسائل بسیار مهم در مدل‌سازی فرایند با روش‌های یادگیری ماشین مثل GMDH است [30].

برای تعیین میزان اهمیت و اثر پارامترهای ورودی، شش سناریو لحاظ شده است. در سناریو اول، تمام پارامترهای ورودی در آنالیز گاما لحاظ شده‌اند. در سناریو بعدی، تمام پارامترهای ورودی تک‌به‌تک از آنالیز گاما خارج می‌شوند. تغییرات در پارامترهای گاما مثل V_{ratio} بعد از حذف پارامتر محاسبه می‌شود. تغییرات بیشتر در V_{ratio} نشان‌دهنده اهمیت بالای پارامتر حذف‌شده در تخمین درصد تبدیل به نیترید است. V_{ratio} بالا نشان‌دهنده اهمیت بالای پارامتر حذف شده بوده و انحراف بیشتری در پیش‌بینی‌ها نسبت به مقادیر واقعی ایجاد می‌کند.

نتایج آنالیز گاما در جدول (۵) خلاصه شده است. برای توضیح بیشتر نتایج آنالیز گاما، مقادیر V_{ratio} برای سناریوهای مختلف در شکل (۸) نشان داده شده است. طبق جدول (۵) زمان، درصد نیتروژن گاز واکنشگر و دما به‌ترتیب اثرگذارترین پارامترها در تخمین درصد تبدیل نیتروژن است. در حقیقت این نتایج با واقعیت‌های فیزیکی مسئله تطابق دارد. عموما، سیلیسیم نیترید از دو فاز α-Si_3N_4 و β-Si_3N_4 تشکیل‌شده است [31]. تشکیل دو فاز در دو مکانیزم نفوذی مجزا رخ می‌دهد که این مکانیزم‌ها کند بوده و تحت‌تأثیر متغیرهای متفاوت هستند؛ بنابراین، زمان واکنش نقش مهمی در پیشرفت واکنش دارد که به واکنشگرها این شانس را می‌دهد تا درون لایه محصول اطراف ذره نفوذ کنند؛ بنابراین، آنالیز گاما به‌طور صحیح زمان را مهم‌ترین عامل مؤثر بر پیشروی واکنش تشخیص داده است.

جدول ۵ نتایج آنالیز گاما

سناریو	متغیر لحاظ‌نشده	گاما	گرادیان	خطای استاندارد	V-ratio
1	(تمام متغیرها لحاظ شده‌اند)	-4.45E-5	0.5853	6.6159E-5	-0.000178
2	زمان	0.2250	0.0305	0.02945	0.90023
3	دما	0.0339	-0.4474	0.00172	0.1356
4	اندازهٔ نمونه	0.0079	0.3513	0.000706	0.03163
5	درصد نیتروژن	0.0682	-1.4864	0.00522	0.2731
6	اندازهٔ ذرات سیلیسیم	0.01368	0.1730	0.0009	0.0547



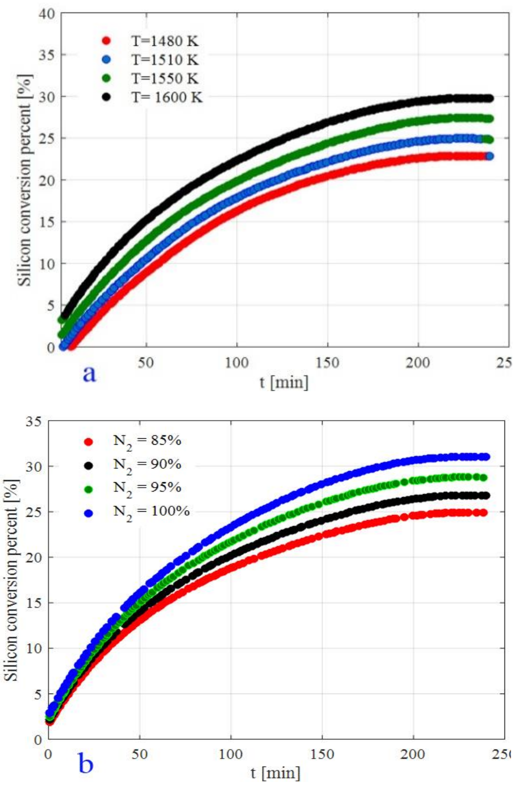
شکل ۸ نتایج آنالیز گاما (مقدار پارامتر V_{ratio} برای سناریوهای متفاوت)

آنالیز GT همچنین نشان می‌دهد که درصد نیتروژن دومین پارامتر مؤثر روی سینتیک نیتریده‌کردن است. درواقع، چگالی جوانه‌های سیلیسیم نیترید روی سطح مشترک وابسته به میزان نیتروژن جذب‌شده در سطح است. میزان نیتروژن جذب‌شده متأثر از فشار نیتروژن روی سطح مشترک واکنش است. با افزایش فشار، میزان نیتروژن جذب‌شده در سطح مشترک افزایش می‌یابد. فشار بالای نیتروژن، جوانه‌های اولیه Si_3N_4 بیشتری تشکیل می‌دهد و سینتیک اولیه را افزایش می‌دهد. به‌علاوه، فشار بالا مکانیزم‌های نفوذ را با افزایش غلظت نیتروژن در حفرات درون ذره‌ای سریع‌تر می‌کند.

نفوذ که نقش کنترل‌کننده روی نرخ واکنش نیتریده‌کردن دارد، همچنین بسیار متأثر از دماست. نفوذپذیری واکنشگر به‌دلیل انرژی فعال‌سازی بالای آن به‌شدت به دمای متغیر وابسته است. مطالعات قبلی [8-10,14,32,33] نشان می‌دهد در صورتی نفوذ نیتروژن درون لایه محصول امکان‌پذیر است که نیتروژن به‌حالت اتمی فعال باشد. اگر اکسیژنی نباشد، سطوح داغ تنها منابعی هستند که نیتروژن اتمی تولید می‌کنند. به‌دلیل اینکه تجزیه نیتروژن به‌حالت اتمی مقادیر زیادی از انرژی را می‌طلبد، نفوذ شدیدا به دما وابسته است. از سوی دیگر، این امر ممکن است واکنش در حالت بخار صورت گیرد. در این حالت بخار سیلیسیم با نیتروژن واکنش می‌دهد و دما نقش اصلی را در تولید فشار بخار کافی سیلیسیم ایفا می‌کند. نتایج آنالیز گاما در راستای نتایج ثبت‌شده در مقالات قبلی و آزمایشات تعیین نرخ واکنش در تحقیق حاضر است.

آنالیز پارامتریک

برای صحت‌سنجی بیشتر قدرت مدل توسعه‌یافته، آنالیز پارامتریک انجام شد تا اینکه از هم‌راستایی مدل GMDH با مفاهیم فیزیکی سینتیک واکنش اطمینان حاصل آید. روش آنالیز پارامتریک بدین شیوه است که با استفاده از تغییر یکی از پارامترها درحالی‌که سایر پارامترها در محدودهٔ میانگین خود ثابت نگه‌داشته شده‌اند، تغییرات جواب‌های مدل ثبت و بررسی می‌شوند. همان‌طور که در بخش قبلی بیان شد، زمان، درصد نیتروژن و دما از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر سینتیک واکنش هستند؛ بنابراین، تأثیر این پارامترها با به‌کارگیری آنالیز پارامتریک بیشتر بررسی شد. نتایج آنالیز پارامتریک در شکل (۹) ارائه شده است. تغییرات درصد نیتریده‌کردن با زمان واکنش برای ٤ دمای مختلف ($T=1480,1510,1550,1600^0K$) و ٤ غلظت نیتروژن متفاوت ($N_2=85\%, 90\%, 95\%, 100\%$) به‌ترتیب در شکل ۹(a)و(b) نشان داده شده است. باتوجه‌به شکل (۹)، با افزایش دما و غلظت نیتروژن، درصد تبدیل به نیترید افزایش می‌یابد. به‌ازای هر درجه تغییر دمای واکنش ۰/۰۵۵ درصد و به‌ازای هر ۱درصد افزایش غلظت گاز نیتروژن ۰/٤درصد افزایش پیشروی واکنش در زمان یکسان رخ می‌دهد. واکنش نیتریده‌کردن سیلیسیم یک واکنش کنترل نفوذی است که به‌شدت به دمای واکنش و غلظت واکنشگرها وابسته است، بنابراین با افزایش دما و درصد نیتروژن، نرخ واکنش افزایش می‌یابد. به‌علاوه در مراحل اولیهٔ واکنش، سیلیسیم به‌طور مستقیم در معرض گاز واکنشگر قرار می‌گیرد درحالی‌که با ادامه واکنش لایهٔ محصولات سطح نمونه را پوشانده و پدیدهٔ نفوذ واکنشگرها مهم‌تر می‌شود. در نتیجه، دما و پارامتر غلظت نیتروژن در مراحل بعدی واکنش اثر مهم‌تری دارند. باتوجه‌به شکل، نتایج نشان می‌دهند که مدل GMDH توسعه‌یافته با الگوهای فیزیکی تطابق دارد. بایستی یادآوری شود که تغییرات غلظت نیتریده‌کردن اثر بیشتری در مقایسه با دما روی تغییر درصد تبدیل سیلیسیم دارد که این واقعیت هم در آنالیز حساسیت و هم در کارهای گذشته بیان شده است [10-8] و [15-13] و [20,32,33].



شکل ۹ نتایج آنالیز پارامتریک a) دماهای متفاوت b) درصد نیتروژن

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، مدل مؤثر بر اساس روش گروهی بررسی داده (GMDH) توسعه داده شد تا سینتیک تشکیل نیترید سیلیسیم را پیش‌بینی کند. چندین پارامتر مؤثر مثل زمان، دما، درصد نیتروژن، اندازهٔ نمونه و اندازهٔ ذرات سیلیسیم به‌عنوان متغیر اولیه برای مدل‌سازی درصد تبدیل لحاظ شدند. صحت مدل GMDH توسعه‌یافته از طریق پارامترهای خطای آماری ارزیابی شد. نتایج آنالیز عملکرد نشان می‌دهند که مدل توسعه‌یافته با $R=۰/۹٦٦$ و $R^2=۰/۹۳$ دقت قابل توجهی در تخمین درصد نیتریده‌کردن داراست. به‌منظور اطمینان از دقت مدل توسعه‌یافته، نتایج مدل GMDH با نتایج آزمایش واقعی نیتریده‌کردن انجام‌شده در ۱۵۷۳ کلوین و همچنین دو مدل عمومی و شناخته‌شده در زمینهٔ نیتریده‌کردن سیلیسیم شامل مدل لی (۱۹۹۷) و چنگ (۲۰۰۰) مقایسه شدند. نتایج نشان‌دهنده این واقعیت بودند که دو مدل لی و چنگ در مراحل اولیه واکنش تخمین‌های خوبی را از پیشرفت واکنش

نشان دادند ولی با پیشرفت واکنش بعد از دقیقه ۷۵ تخمین‌های این دو مدل خطای قابل ملاحظه‌ای داشتند. به‌هرحال مدل GMDH تطابق خوبی با نتایج آزمایشگاهی در تمام طول انجام واکنش از خود نشان داد. به‌منظور تعیین مهم‌ترین پارامتر مؤثر بر درصد پیشروی واکنش، آنالیز گاما صورت گرفت. مطابق نتایج آنالیز حساسیت، زمان و غلظت نیتروژن مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر سینتیک واکنش بوده و دما، اندازۀ ذرات سیلیسیم و اندازۀ نمونه در جایگاه‌های بعدی قرار دارند. به‌منظور اطمینان از هم‌راستایی مدل با واقعیت‌های فیزیکی، آنالیز پارامتریک انجام شد. نتایج به‌دست‌آمده، صحت مدل GMDH را در تبعیت از الگوهای فیزیکی تأیید کردند.

مراجع

1. Yigiterol, F., Güllü, H. H., Bayraklı, Ö., and Yıldız, D. E., "Temperature-Dependent Electrical Characteristics of Au/Si_3N_4/4H n-SiC MIS Diode", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 47, (5), pp.2979-2987, (2018).
2. Vieira, E. M. F., Ribeiro, J. F., Sousa, R., Silva, M. M., Dupont, L., and Gonçalves, L. M., "Titanium Oxide Adhesion Layer for High Temperature Annealed Si/Si_3N_4/TiO_x/Pt/$LiCoO_2$ Battery Structures", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 45, NO. 2, pp. 910-916, (2016).
3. Torchynska, T., Khomenkova, L., and Slaoui, A., "Modification of Light Emission in Si-Rich Silicon Nitride Films Versus Stoichiometry and Excitation Light Energy", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 47, NO. 7, pp. 3927-3933, (2018).
4. Lu, Y., Yang, J., Lu, W., Liu, R., Qiao, G., and Bao, C., "Synthesis of Porous Silicon Nitride Ceramics from Diatomite", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 25, NO. 9, pp. 998-1000, (2010).
5. Zhang, XH., Chen, GY., An, WK., Deng, ZH., Liu, W., and Yang, C., "Experimental Study of Machining Characteristics in Laser Induced Wet Grinding Silicon Nitride", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 29, NO. 11-12, pp. 1477-1482, (2014).
6. Somiya, S., Mitomo, M., and Yoshimura, M. "SILICON NITRIDE - I Ceramic Research and Development in Japan, Vol. 1", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 6, NO. 4, pp. 741-744, (1991).
7. Carter, R. E., "Kinetic Model for Solid- State Reactions", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 34, NO. 6, pp. 2010-2015, (1961).
8. Li, WB., Lei, B. Q., and Lindbäck, T., "A kinetic model for reaction bonding process of silicon powder compact", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 17, NO. 9, pp. 1119-1131, (1997).
9. Chang, F. W., Liou, T-H. H., and Tsai, F. M., "The nitridation kinetics of silicon powder compacts", *Thermochimica Acta*, Vol. 354, NO. 1-2, pp. 71-80, (2000).
10. Wang, X-S., Zhai, G., Yang, J., et al. "Nitridation of Si",. *Surface Science*, Vol. 494, NO. 2, pp. 83-94, (2001).
11. Hara, Y., Shimizu, T., and Shingubara, S., "Nitridation of silicon by nitrogen neutral beam", *Applied Surface Science*, Vol. 363, pp. 555-559, (2016).
12. Hyuga, H., Zhou, Y., Kusano, D., Hiroa, K., and Kita, H., "Nitridation behaviors of silicon powder doped with various rare earth oxides", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 119, pp. 251-253, (2011).

13. Li, Y., Wang, L., Yin, S., et al. " Volume 11: Nano and Micro Materials, Devices and Systems; Microsystems Integration: Study on Nitridation of Silicon Added with Amorphous Silicon Nitride", ASME, New York, pp. 435-438, (2011).
14. Zhu, X., Zhou, Y., Hirao, K., and Lenčéš, Z., "Processing and Thermal Conductivity of Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride. I: Effect of Si Powder Characteristics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, NO. 11, pp. 3331-3339, (2006).
15. Kim, M., Park, J., Lee, H-W., and Kang, S., "A cyclic process for the nitridation of Si powder", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 408, NO. 1-2, pp. 85-91, (2005).
16. Ishida, M., and Wen, CY., "Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid—gas reactions—I isothermal analysis", *Chemical Engineering Science*, Vol. 26, NO. 7, pp.1031-1041, (1971).
17. Bhatia, S. K., "Analysis of distributed pore closure in gas-solid reactions", *AIChE Journal*, Vol. 31, NO. 4, pp. 642-648, (1985).
18. Ishida, M., Wen, C Y. Y., and Shirai, T., "Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid—gas reactions—II non-isothermal analysis", *Chemical Engineering Science*, Vol. 26, NO. 7, pp. 1031-1048, (1971).
19. Szekely, J., and Evans, J. W., "A structural model for gas—solid reactions with a moving boundary", *Chemical Engineering Science*, Vol. 25, NO. 6, pp. 1091-1107, (1970).
20. Ku, W., Gregory, O. J., and Jennings, H. M., "Computer Simulation of the Microstructure Developed in Reaction-Sintered Silicon Nitride Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 73, NO. 2, pp. 286-296, (1990).
21. Dervisbegovic, H., and Riley, F. L., "The influence of iron and hydrogen in the nitridation of silicon", *Journal of Materials Science*, Vol. 14, NO. 5, pp. 1265-1268, (1979).
22. Maleki, E., and Maleki, N., "Artificial Neural Network Modeling of Pt/C Cathode Degradation in PEM Fuel Cells", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 45, NO. 8, pp. 3822-3834, (2016).
23. Vafaeenezhad, H., Seyedein, S. H., Aboutalebi, M. R., and Eivani, A. R., "Incorporating the Johnson–Cook Constitutive Model and a Soft Computational Approach for Predicting the High-Temperature Flow Behavior of Sn-5Sb Solder Alloy: A Comparative Study for Processing Map Development", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 46, NO. 1, pp. 467-477, (2017).
24. Derebasi, N., Eltez, M., Guldiken, F., Sever, A., Kallis, K., and Kilic, H., "Influence of Geometrical Factors on Performance of Thermoelectric Material Using Numerical Methods", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 44, NO. 6, pp. 2068-2073, (2015).
25. Reddy, N. S., Panigrahi, B. B., Ho, C. M., Kim, J. H., and Lee, C. S., "Artificial neural network modeling on the relative importance of alloying elements and heat treatment temperature to the stability of α and β phase in titanium alloys", *Computational Materials Science*, Vol. 107, pp.175-183, (2015).

26. Ivakhnenko, A. G., "Polynomial Theory of Complex Systems", *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, Vol. SMC-1, NO. 4, pp. 364-378, (1971).
27. Ivakhnenko, A. G., Ivakhnenko, G. A., and G. A., Ivakhnenko, A. G. I., "Problems of further development of the group method of data handling algorithms. Part I", *PATTERN Recognit IMAGE Anal*, Vol. 10, NO. 2, pp.187-194, (2000).
28. Kaveh, A., Bakhshpoori, T., and Hamze-Ziabari, S. M., "Derivation of New Equations for Prediction of Principal Ground-Motion Parameters using M5′ Algorithm", *Journal of Earthquake Engineering*, Vol. 20, NO. 6, pp. 910-930, (2016).
29. Smith, G. N. N., "Probability and Statistics in Civil Engineering", Collins, London, pp. 269-284, (1986).
30. Kaveh, A., Hamze-Ziabari, S. M., and Bakhshpoori, T., "Patient rule-induction method for liquefaction potential assessment based on CPT data", *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, Vol. 77, NO. 2, pp. 849-865, (2018).
31. Karakuş, N., Kurt, A. O., and Toplan, H. Ö., "*Production of Sinterable Si_3N_4 from SiO_2 -Li_2 O-Y_2O_3 Mixture*", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 27, NO. 7, pp.797-801, (2012).
32. Pigeon, R. G., and Varma, A., "Quantitative kinetic analysis of silicon nitridation", *Journal of Materials Science*, Vol. 28, NO. 11, pp.2999-3013, (1993).
33. Hughes, G. S., Mcgreavy, C., and Merkin, J. H., "Transport effects in the manufacture of reaction-bonded silicon nitride", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 57, NO. 2, pp. 198-202, (1979).